



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

Οργανική Χημεία Ι

Ενότητα: 9^η Διάλεξη – 11/3/2015

Γεώργιος Βασιλικογιαννάκης
Πανεπιστήμιο Κρήτης



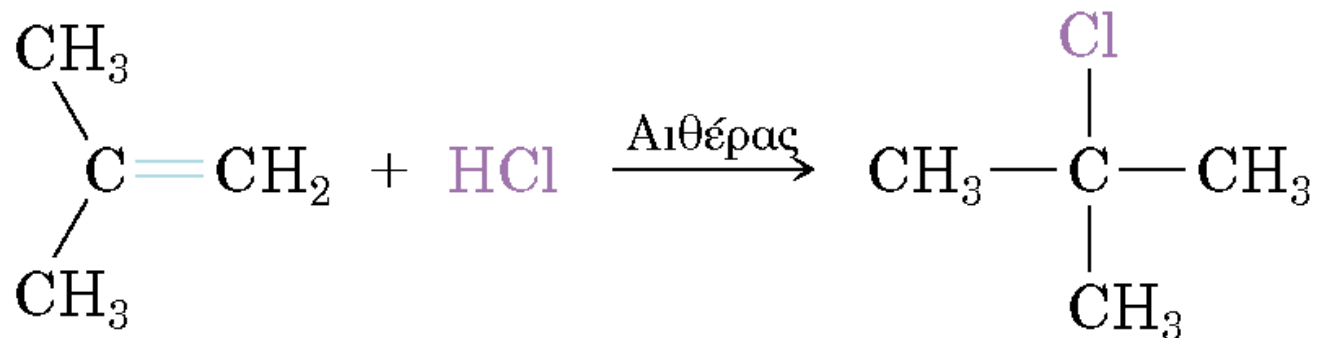
Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ & ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΥ & ΑΘΛΗΤΙΣΜΟΥ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

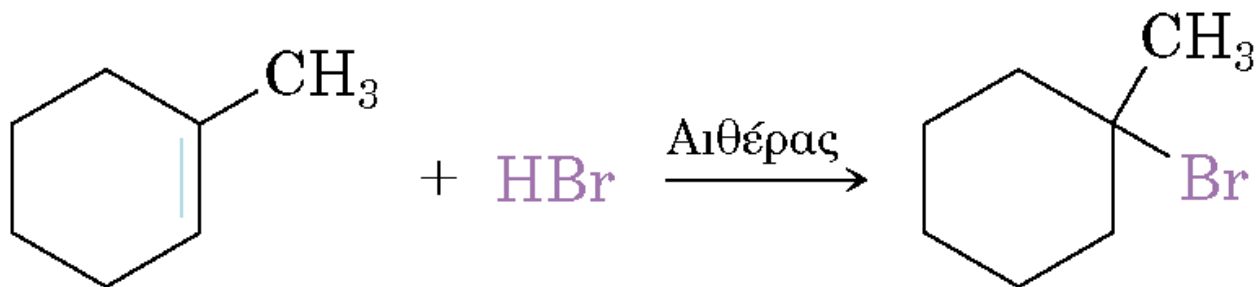
Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης





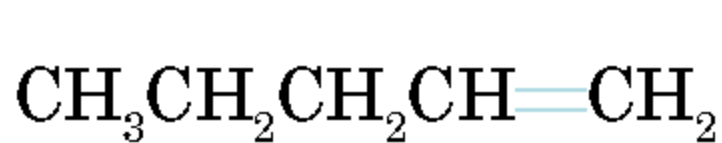
2-Μεθυλοπροπένιο

2-Μεθυλο-2-χλωροπροπάνιο (94%)

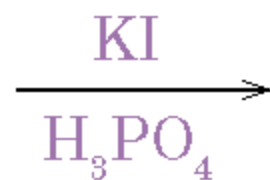


1-Μεθυλοκυκλοεξένιο

1-Βρωμο-1-μεθυλοκυκλοεξάνιο (91%)



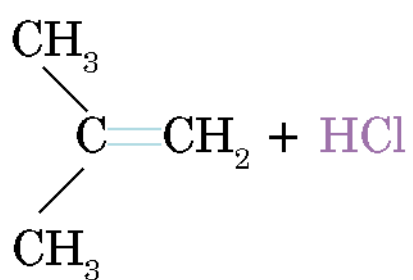
1-Πεντένιο



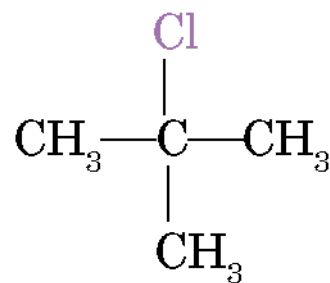
(HI)



2-Ιωδοπεντάνιο

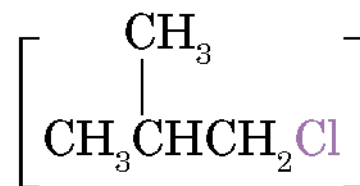


2-Μεθυλοπροπένιο



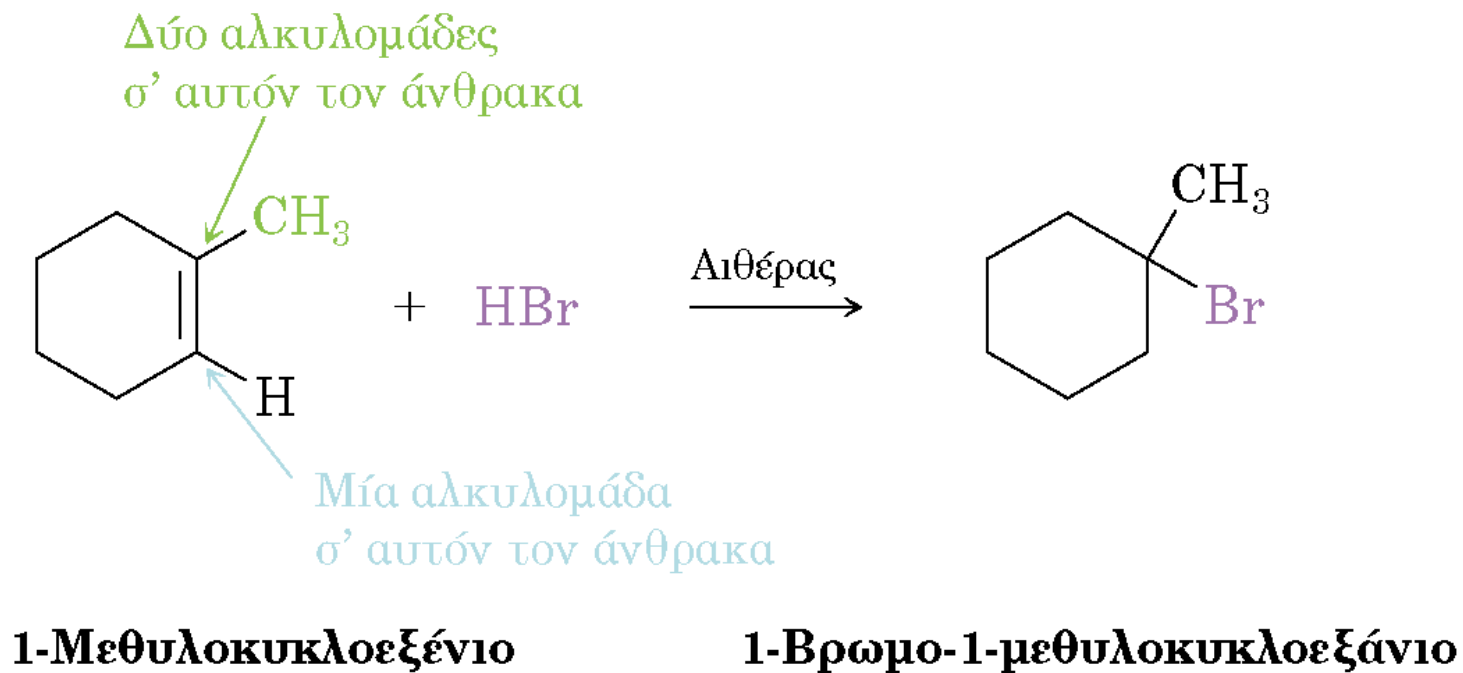
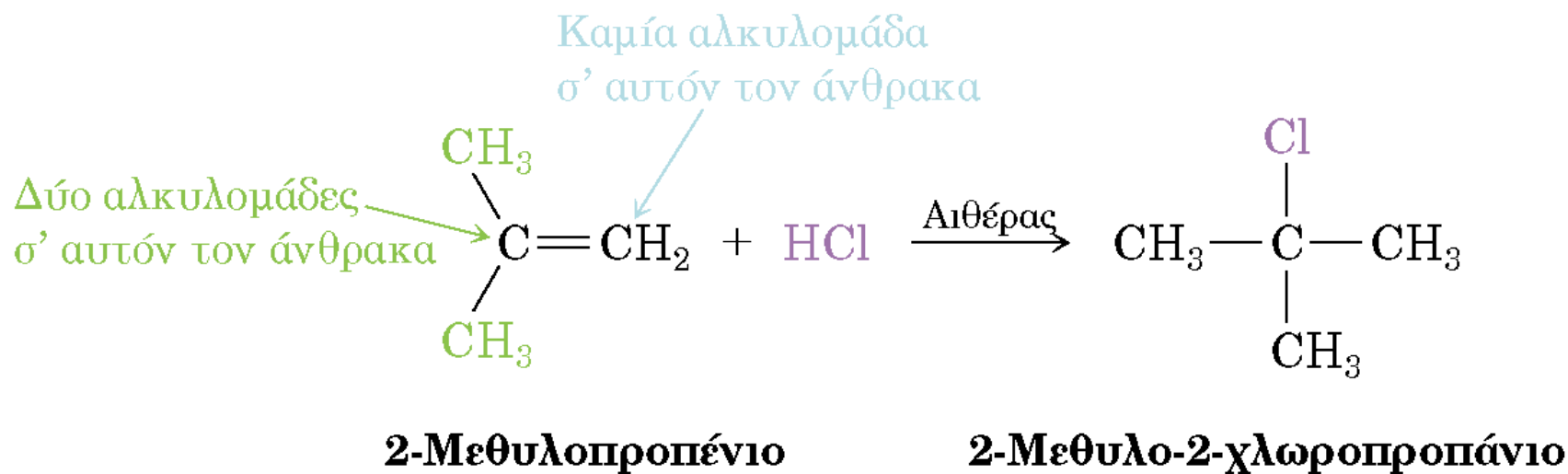
2-Μεθυλο-2-χλωροπροπάνιο

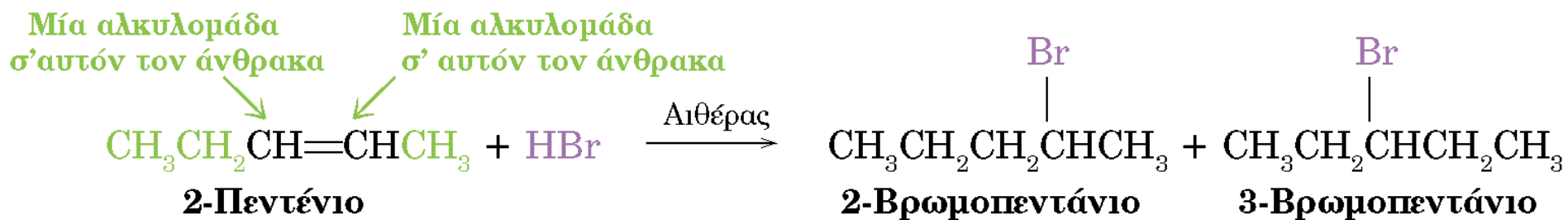
(μοναδικό προϊόν)

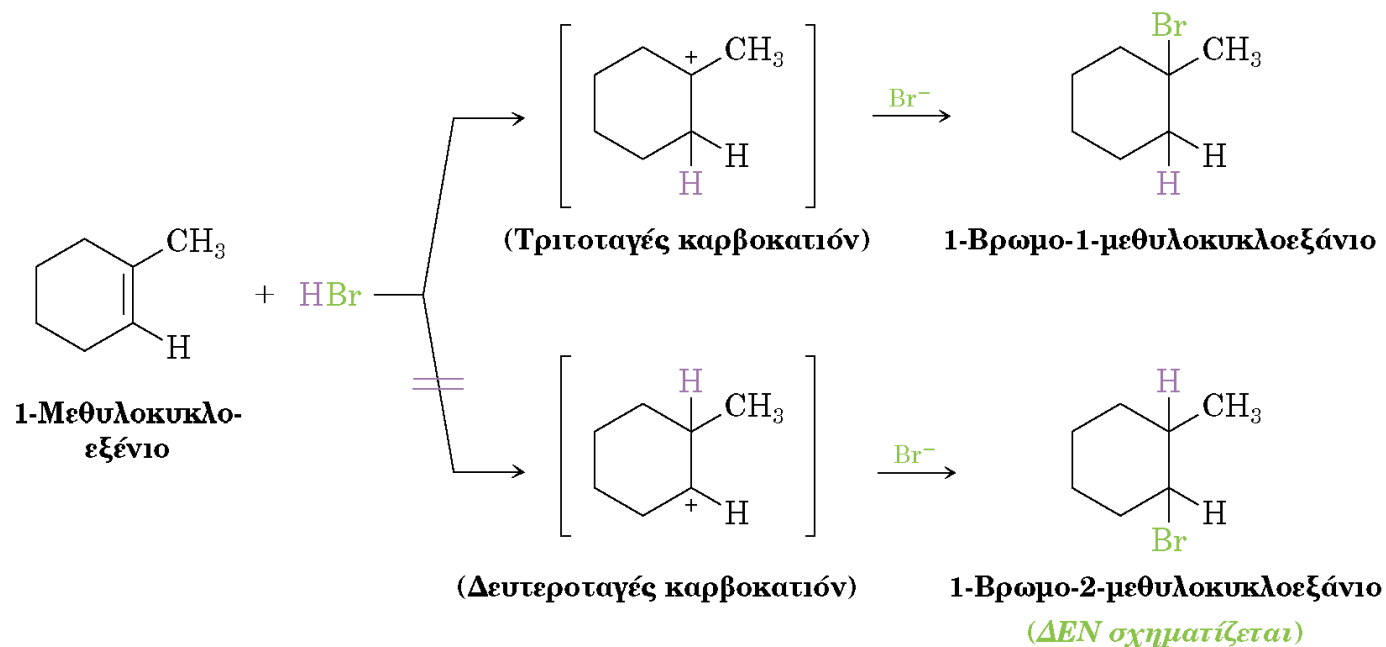
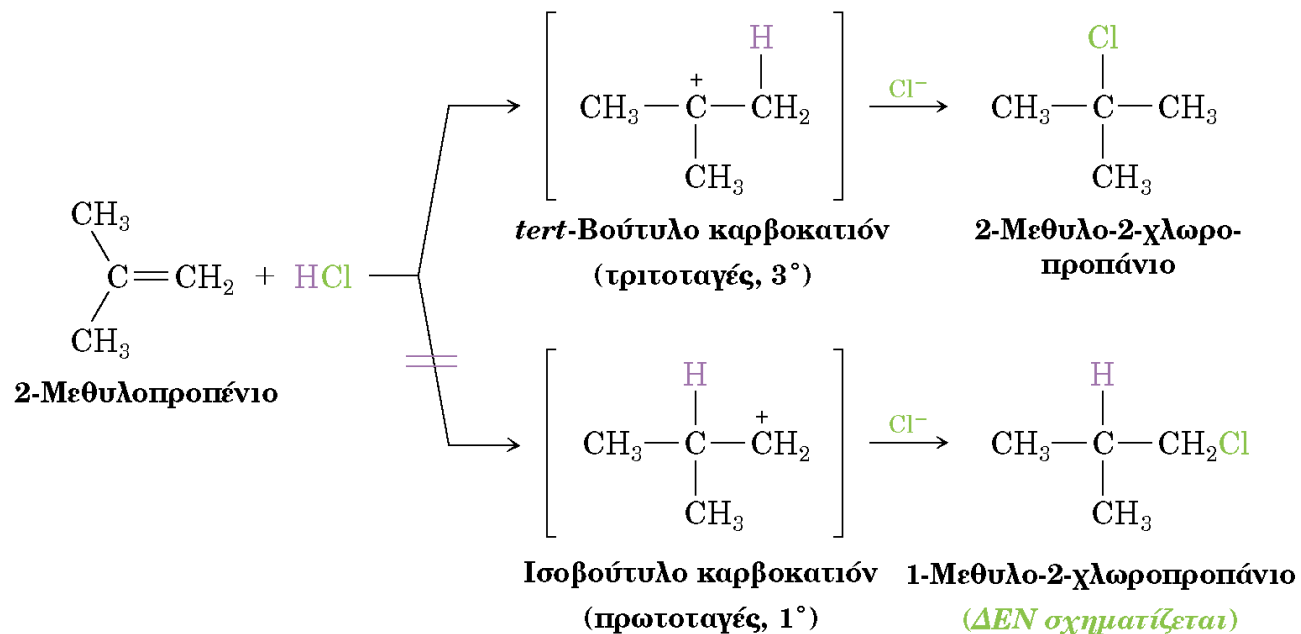


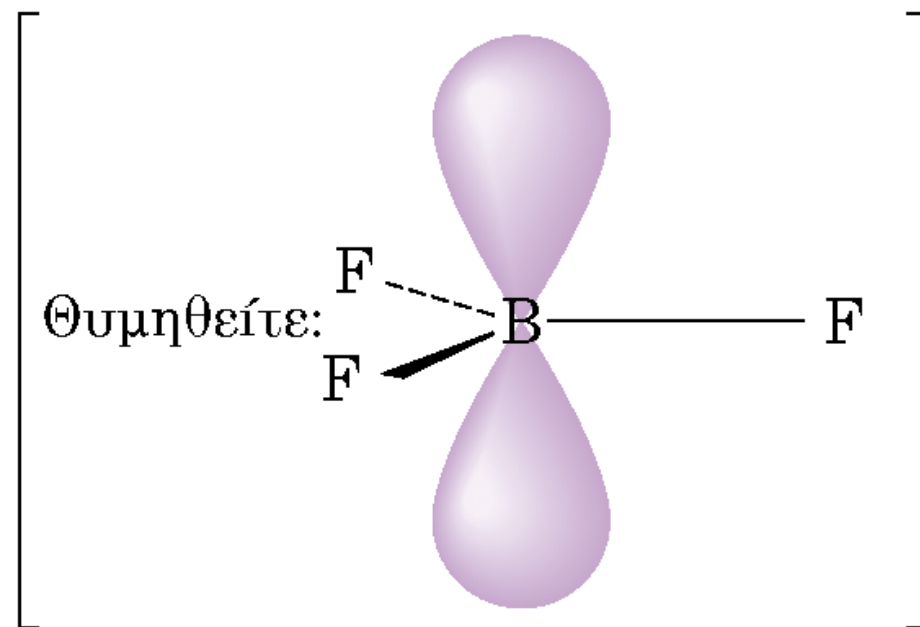
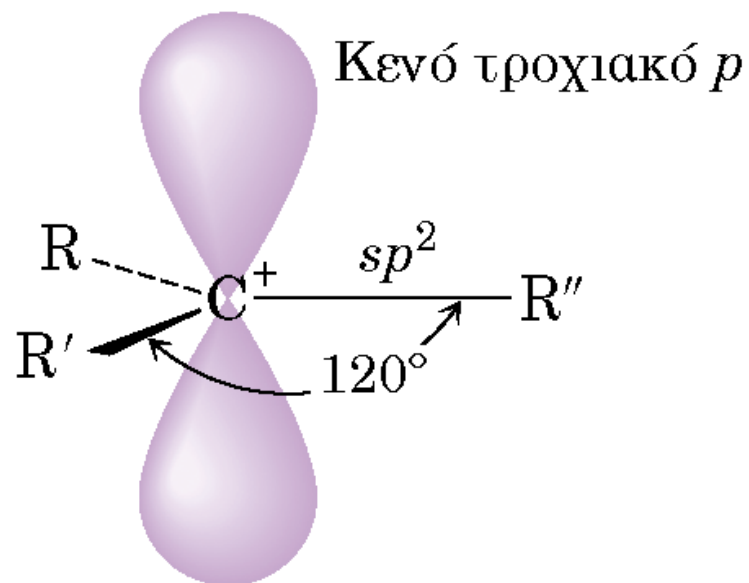
1-Μεθυλο-2-χλωροπροπάνιο

(ΔΕΝ σχηματίζεται)

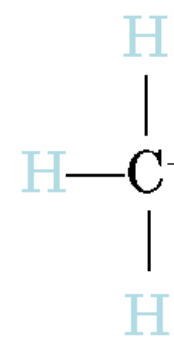
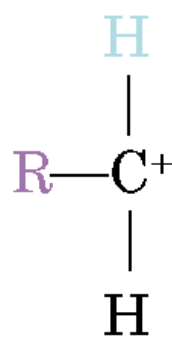
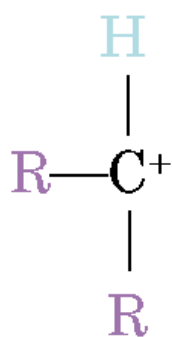
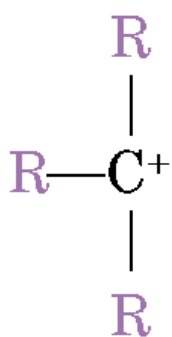








Σχήμα 6.13 Η ηλεκτρονική δομή ενός καρβοκατιόντος. Ο τρισθενής άνθρακας είναι sp^2 -υβριδισμένος και διαθέτει ένα κενό τροχιακό p .

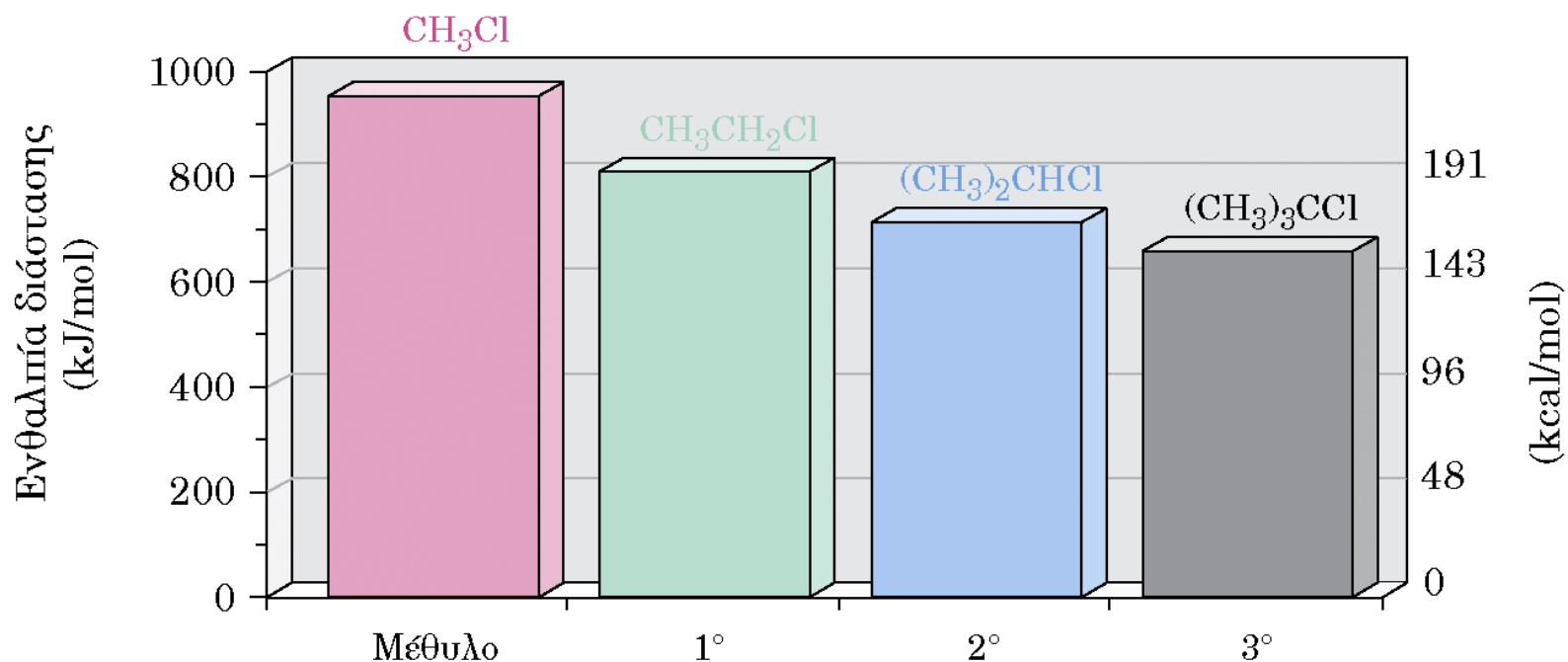


Τριτοταγή (3°) > Δευτεροταγή (2°) > Πρωτοταγή (1°) > Μέθυλο

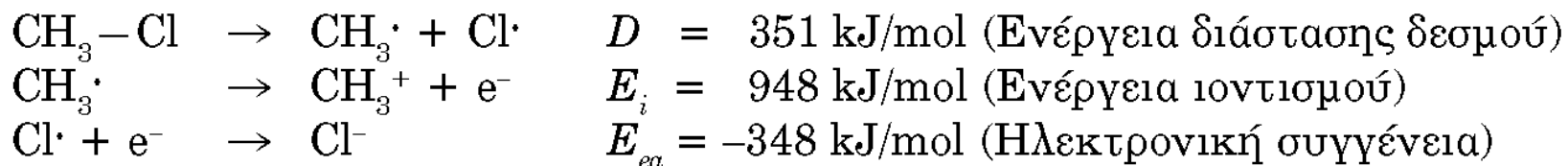
Σταθερότερο

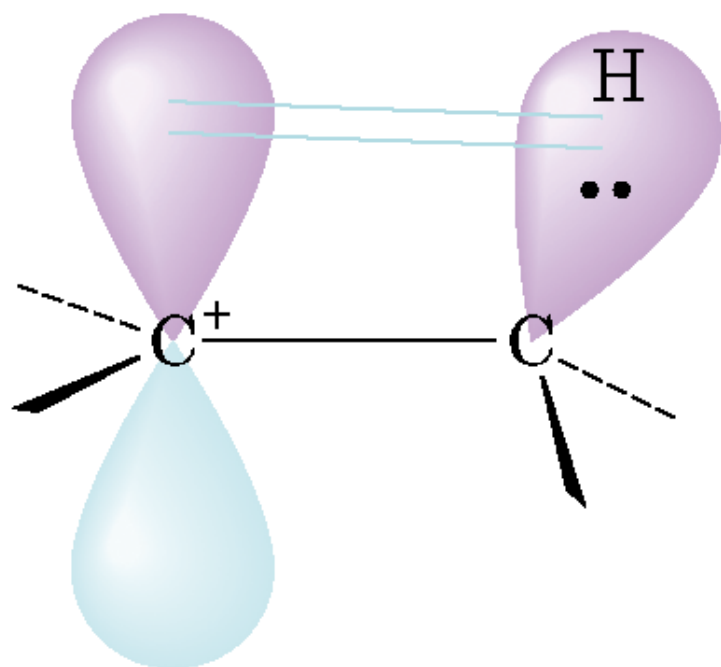


Ασταθέστερο

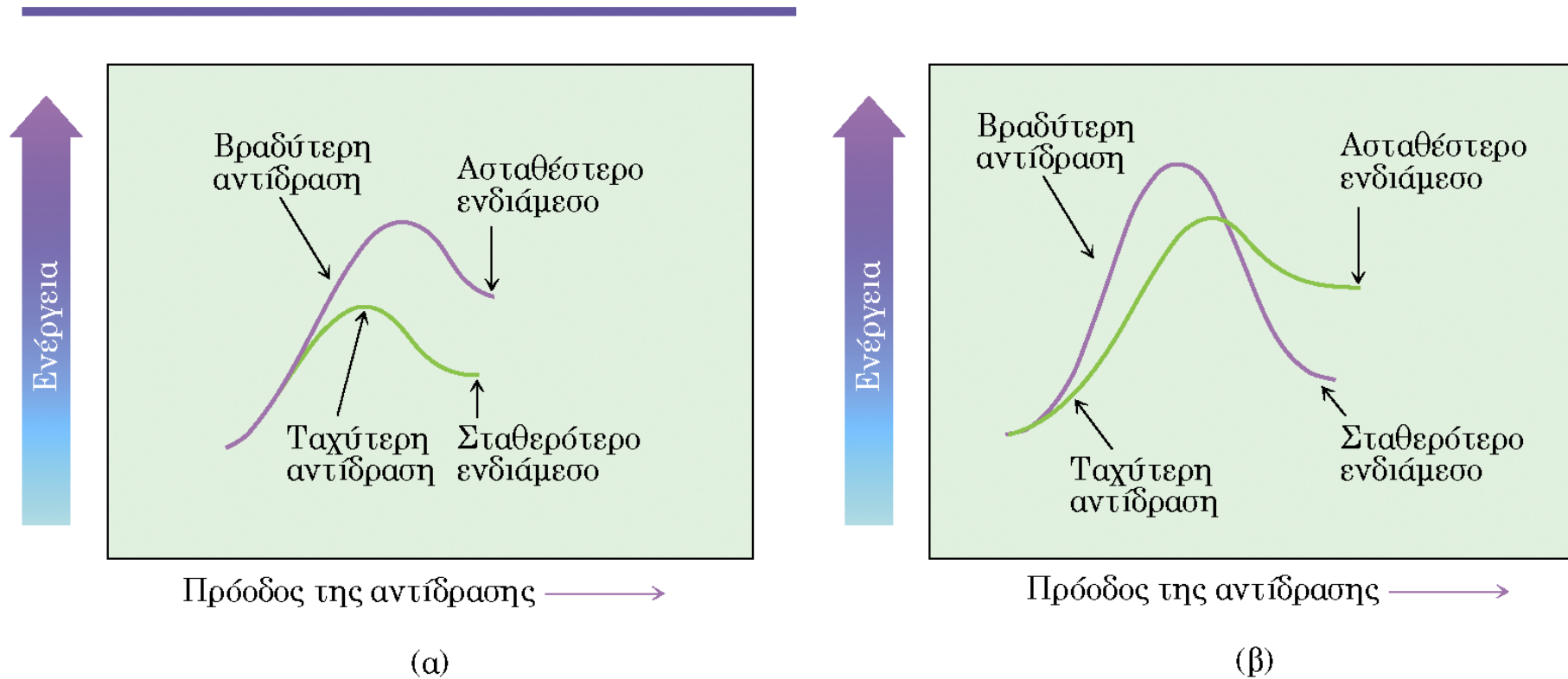


Σχήμα 6.14 Γραφική παράσταση της ενθαλπίας διάστασης σε σχέση με τη μορφή υποκατάστασης, κατά τη διάσπαση αλκυλοχλωριδίων στην αέρια φάση, για το σχηματισμό καρβοκατιόντων. Τα περισσότερο υποκατεστημένα αλκυλαλογονίδια δίστανται ταχύτερα από τα λιγότερο υποκατεστημένα. Οι τιμές ενθαλπίας υπολογίστηκαν με τον ακόλουθο τρόπο:

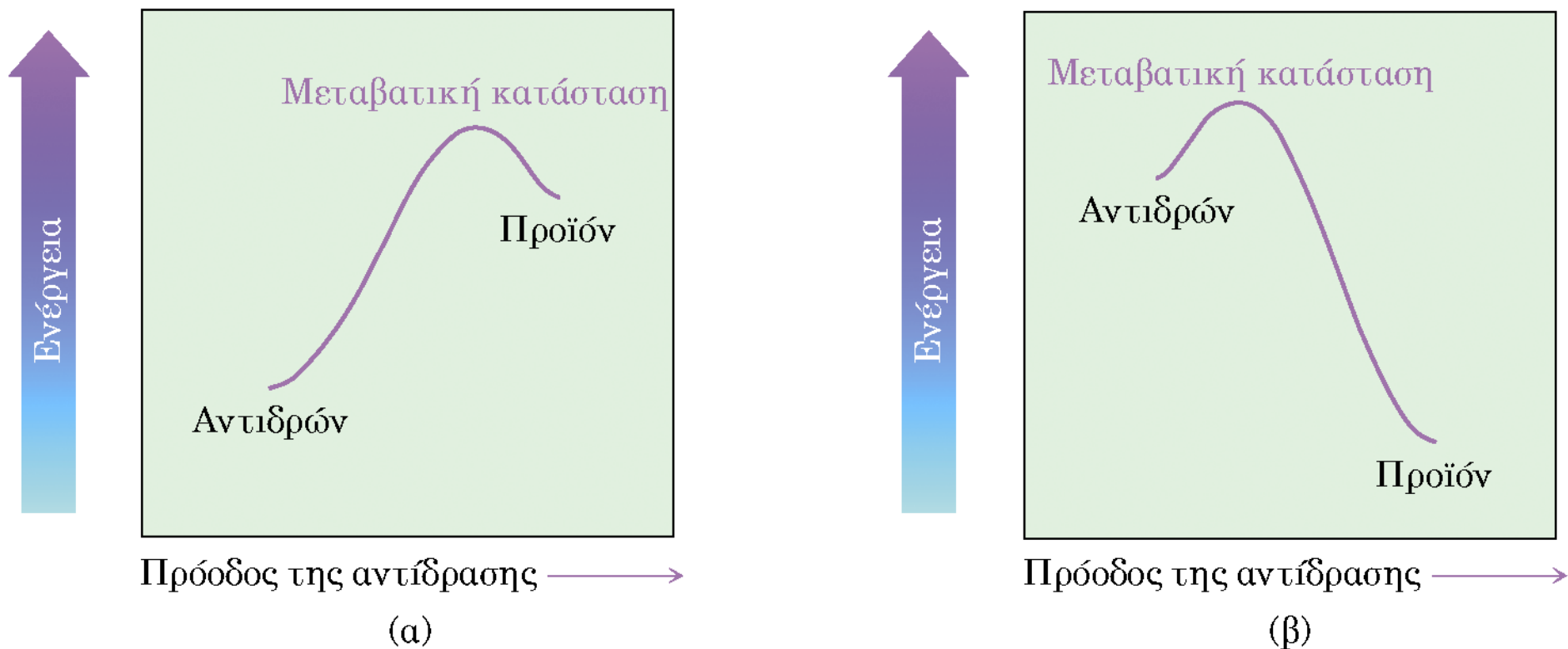




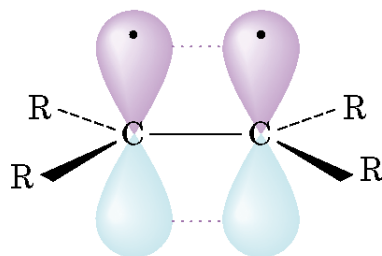
Σχήμα 6.15 Σταθεροποίηση ενός καρβοκατιόντος μέσω του υπερσυζυγιακού φαινομένου. Η αλληλεπίδραση του κενού τροχιακού p του καρβοκατιόντος με το γειτονικό τροχιακό σ του δεσμού $C-H$ σταθεροποιεί το κατιόν και μειώνει την ενέργειά του.



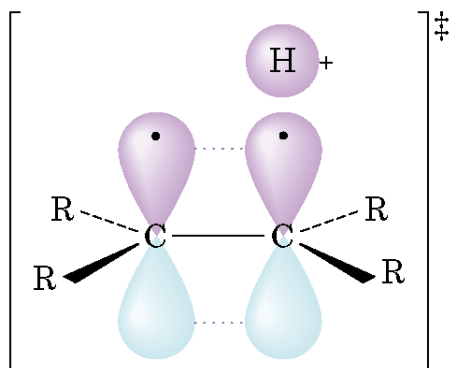
Σχήμα 6.16 Ενεργειακά διαγράμματα για δύο παρόμοιες αντιδράσεις. Στο (α), η ταχύτερη αντίδραση οδηγεί σε σταθερότερο ενδιάμεσο. Στο (β), η βραδύτερη αντίδραση είναι που οδηγεί σε σταθερότερο ενδιάμεσο. Η καμπύλη του (α) αντιπροσωπεύει τη συνήθη κατάσταση.



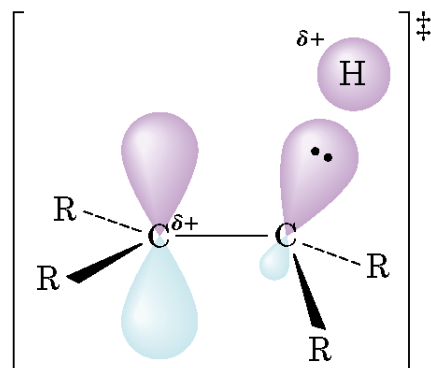
Σχήμα 6.17 Ενεργειακά διαγράμματα ενδόθερων και εξώθερων αντιδράσεων. (α) Σε ένα ενδόθερμο στάδιο μιας αντίδρασης, τα ενεργειακά επίπεδα της μεταβατικής κατάστασης και του *προϊόντος* είναι παραπλήσια. (β) Σε ένα εξώθερμο στάδιο, τα ενεργειακά επίπεδα της μεταβατικής κατάστασης και του *αντιδρώντος* είναι παραπλήσια.



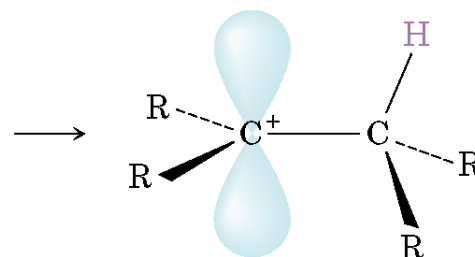
Αλκένιο



Εναλλακτική μεταβατική κατάσταση παρόμοια με το αντιδρών

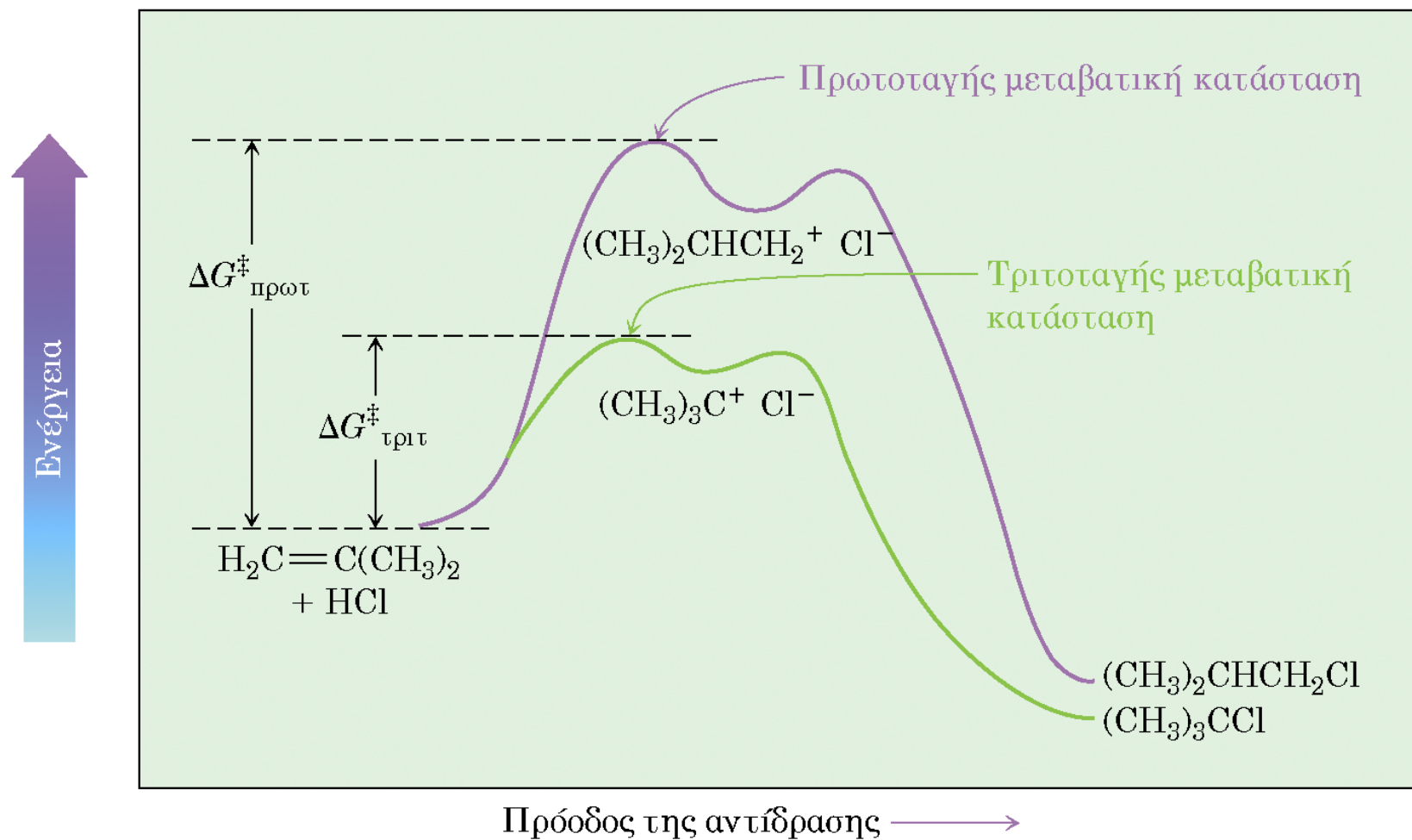


Μεταβατική κατάσταση παρόμοια με το προϊόν

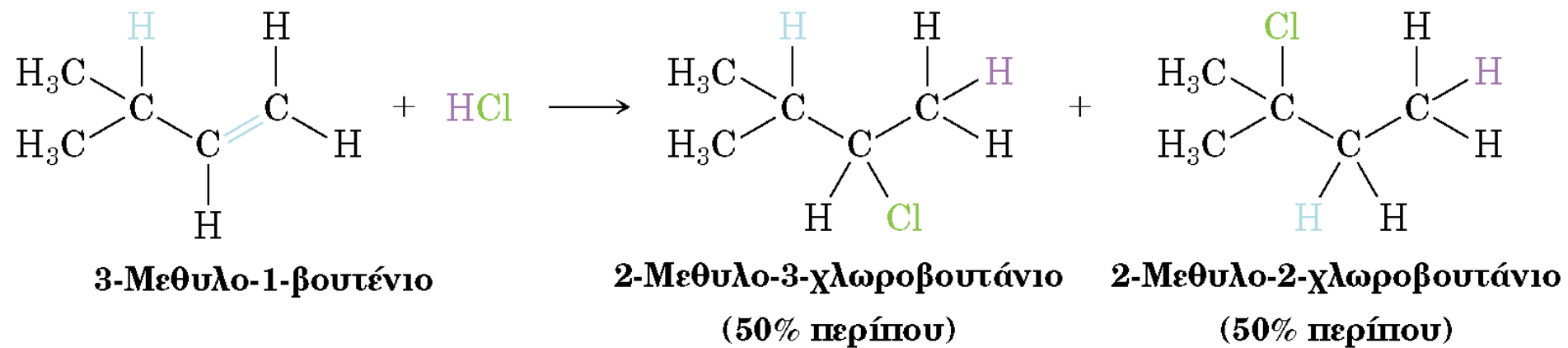


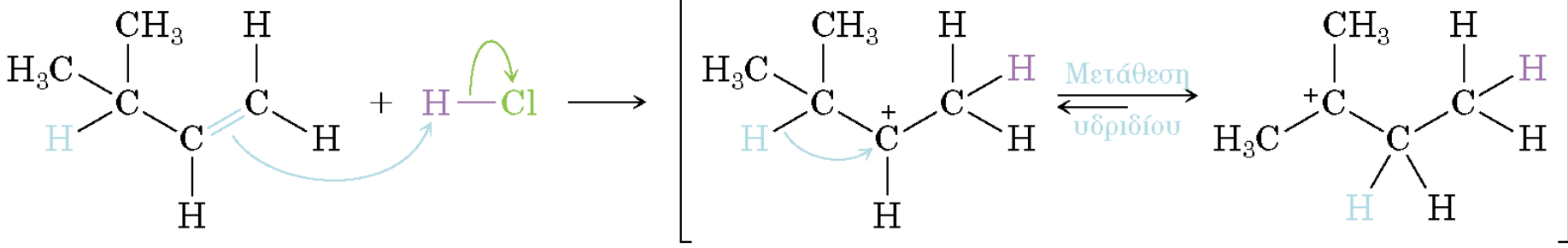
Καρβοκατιόν

Σχήμα 6.18 Δομή μιας υποθετικής μεταβατικής κατάστασης για την πρωτονίωση αλκενίου. Η μεταβατική κατάσταση βρίσκεται, από άποψη ενέργειας και δομής, πλησιέστερα προς το καρβοκατιόν παρά προς το αντιδρών. Επομένως, μια αύξηση στη σταθερότητα του καρβοκατιόντος (χαμηλότερη ΔG°) προκαλεί επίσης μια αύξηση στη σταθερότητα της μεταβατικής κατάστασης (χαμηλότερη ΔG^\ddagger).



Σχήμα 6.19 Ενεργειακό διάγραμμα για την ηλεκτρονιόφιλη αντίδραση προσθήκης του HCl στο 2-μεθυλοπροπένιο. Το τριτοταγές ενδιάμεσο καρβοκατιόν σχηματίζεται ταχύτερα από το πρωτοταγές, διότι είναι σταθερότερο. Οι ίδιοι παράγοντες που σταθεροποιούν το τριτοταγές κατιόν σταθεροποιούν και τη μεταβατική κατάσταση που οδηγεί σ' αυτό.

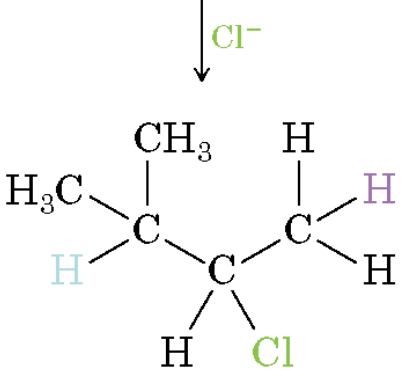




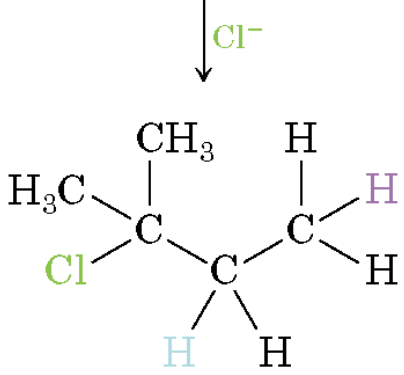
3-Μεθυλο-1-βουτένιο

2° Καρβοκατιόν

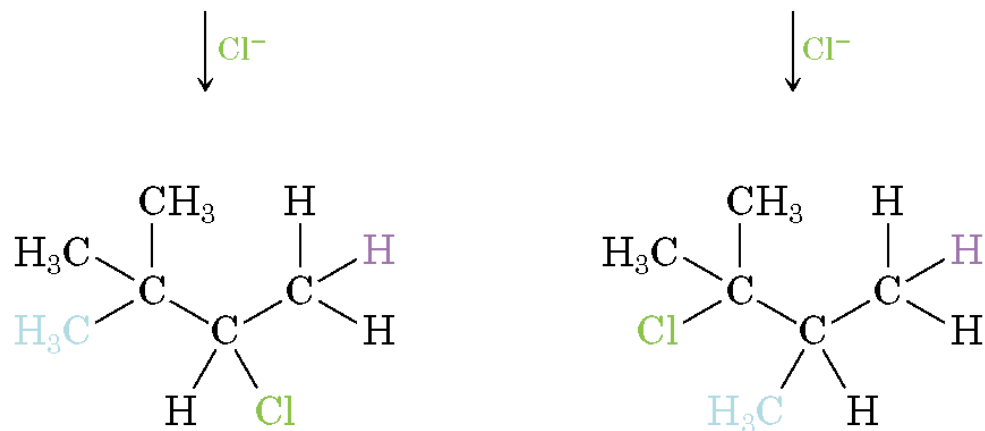
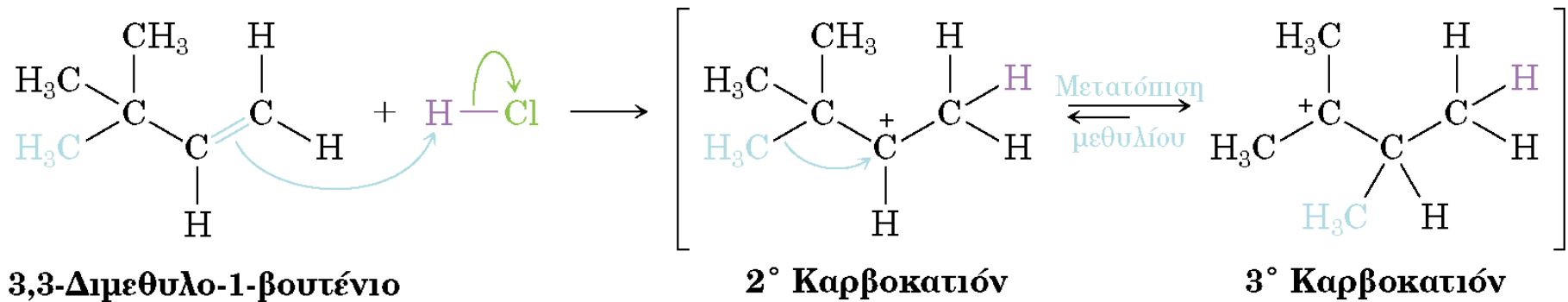
3° Καρβοκατιόν



2-Μεθυλο-3-χλωροβουτάνιο



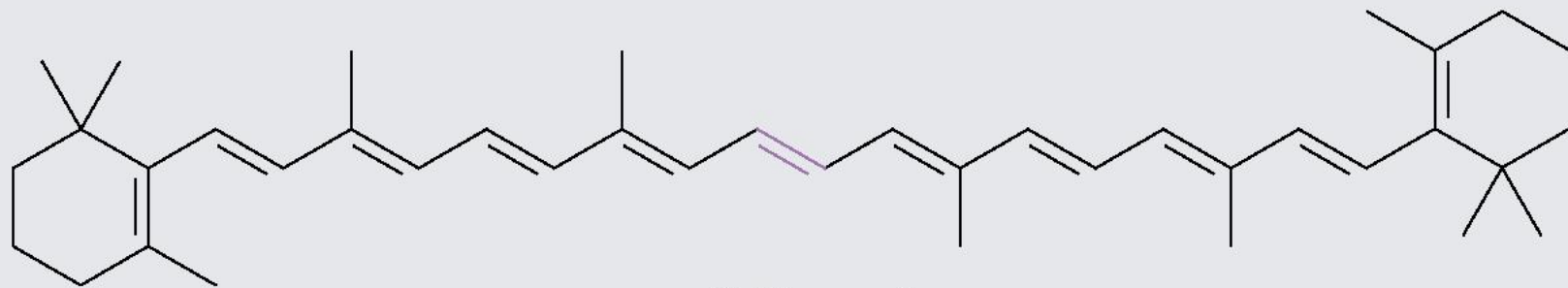
2-Μεθυλο-2-χλωροβουτάνιο



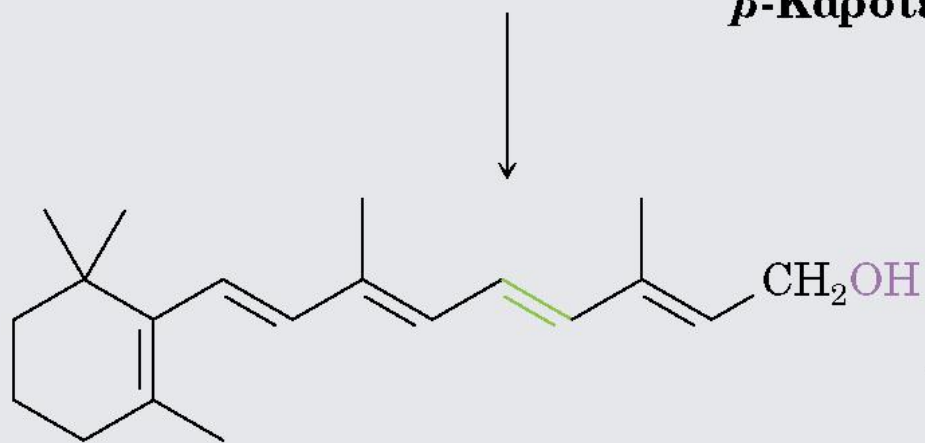
2,2-Διμεθυλο-3-χλωροβουτάνιο

2,3-Διμεθυλο-2-χλωροβουτάνιο

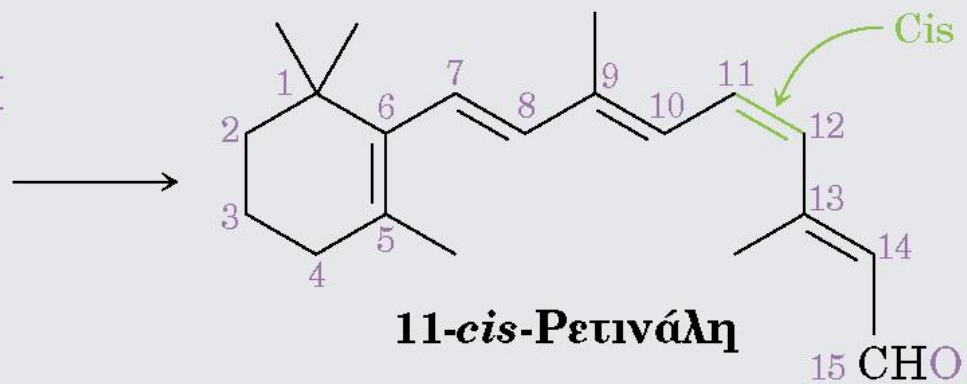




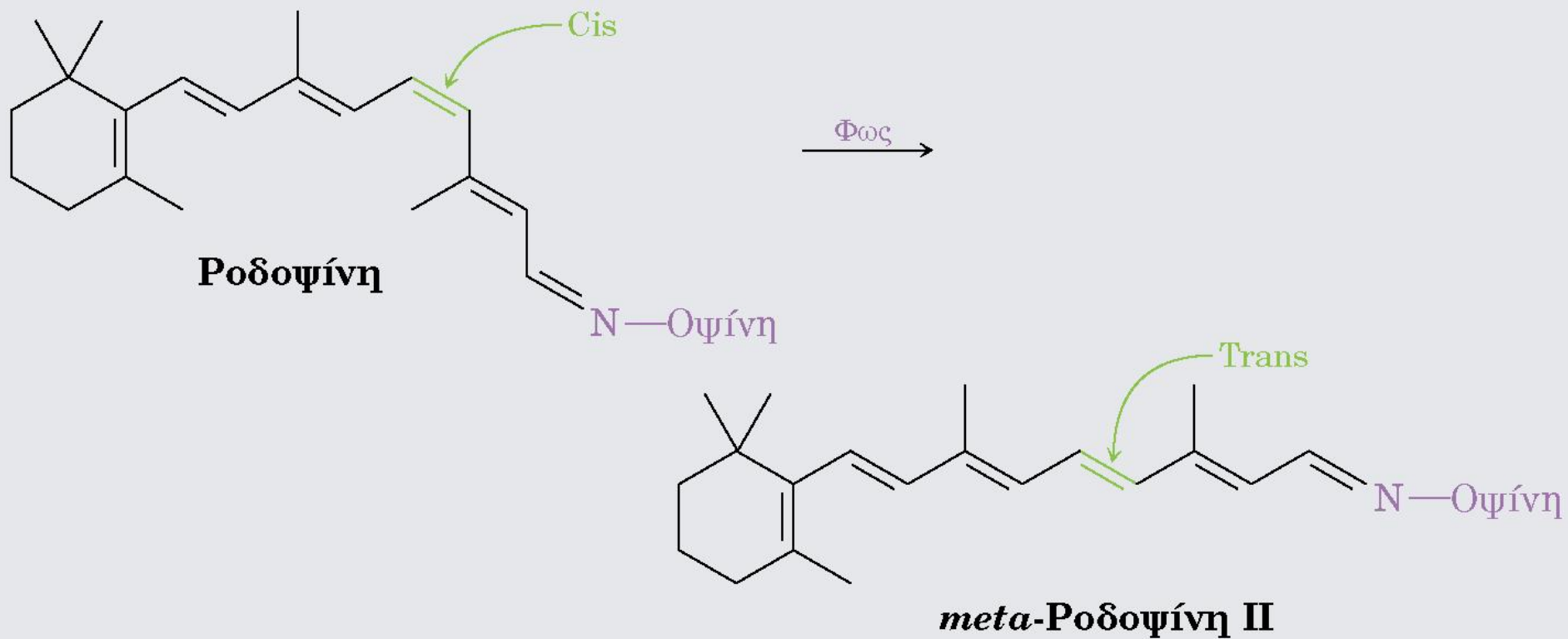
***β*-Καροτένιο**

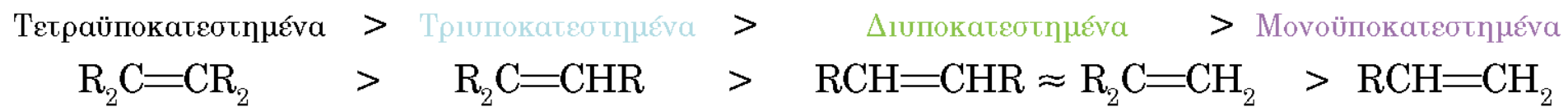


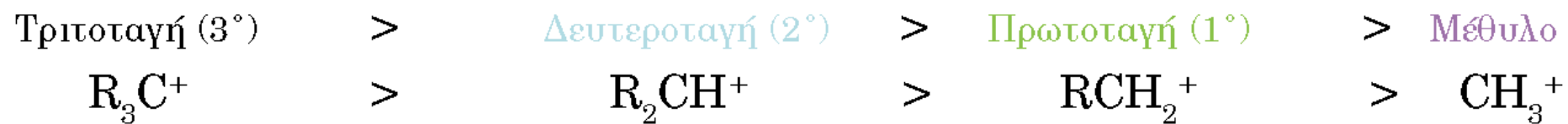
Βιταμίνη Α



11-*cis*-Ρετινάλη







Τέλος Ενότητας



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ & ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΥ & ΑΘΛΗΤΙΣΜΟΥ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στα πλαίσια του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Κρήτης**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο τη αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



Σημειώματα

Σημείωμα αδειοδότησης

- Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά, Μη Εμπορική Χρήση, Όχι Παράγωγο Έργο 4.0 [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».



[1] <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

- Ως **Μη Εμπορική** ορίζεται η χρήση:
 - που δεν περιλαμβάνει άμεσο ή έμμεσο οικονομικό όφελος από την χρήση του έργου, για το διανομέα του έργου και αδειοδόχο
 - που δεν περιλαμβάνει οικονομική συναλλαγή ως προϋπόθεση για τη χρήση ή πρόσβαση στο έργο
 - που δεν προσπορίζει στο διανομέα του έργου και αδειοδόχο έμμεσο οικονομικό όφελος (π.χ. διαφημίσεις) από την προβολή του έργου σε διαδικτυακό τόπο
- Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.

Σημείωμα Αναφοράς

Copyright Πανεπιστήμιο Κρήτης Γεώργιος Βασιλικογιαννάκης. «Οργανική Χημεία Ι». Έκδοση: 1.0. Ηράκλειο 2015. 9^η Διάλεξη – 11/3/2015 . Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση:

<https://opencourses.uoc.gr/courses/course/view.php?id=350>.

Διατήρηση Σημειωμάτων

Οποιαδήποτε αναπαραγωγή ή διασκευή του υλικού θα πρέπει να συμπεριλαμβάνει:

- το Σημείωμα Αναφοράς
- το Σημείωμα Αδειοδότησης
- τη δήλωση Διατήρησης Σημειωμάτων
- το Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (εφόσον υπάρχει)

μαζί με τους συνοδευόμενους υπερσυνδέσμους.